蓝光 LED 专题·评述

氮化物深紫外 LED 研究新进展

王军喜^{①②③*}, 闫建昌^{①②③*}, 郭亚楠^{①②③}, 张韵^{①②③}, 田迎冬^{①②③}, 朱邵歆^{①②③},
陈翔^{①②③}, 孙莉莉^{①②③}, 李晋闽^{①②③}

① 中国科学院半导体研究所, 北京 100083;

② 中国科学院半导体照明研发中心, 北京 100083;

③ 半导体照明联合创新国家重点实验室, 北京 100083

*联系人, 王军喜, E-mail: jxwang@semi.ac.cn; 闫建昌, E-mail: yanjc@semi.ac.cn

收稿日期: 2015-01-16; 接受日期: 2015-03-16; 网络出版日期: 2015-04-27

国家自然科学基金(批准号: 61376047, 61204053)和国家高技术研究发展计划(编号: 2011AA03A111, 2014AA032608, 2012AA041001)资助

摘要 基于三族氮化物(III-nitride)材料的紫外发光二极管(UV LED)在杀菌消毒、聚合物固化、生化探测、非视距通讯及特种照明等领域有着广阔的应用前景, 近年来受到越来越多的关注和重视. 在过去的十多年里, 氮化物 UV LED 取得了长足的进步, 发光波长 400–210 nm 之间的氮化物 UV LED 先后被研发出来, 短于 360 nm 的深紫外 LED (DUV LED)的外量子效率(EQE)最好结果已超过 10%, 很大程度上得益于核心 AlGaIn 材料制备技术的进展. 通过提高 AlGaIn 外延材料及量子结构中的 Al 组分, 可以实现更短波长的 UV LED, 但是源于 Al(Ga)N 材料的特性, 随着 Al 组分的提高, 高质量材料外延和实现有效掺杂面临越来越高的挑战. 本文首先从材料外延和掺杂研究的角度出发, 分别从 UV LED 的量子结构与效率、关键芯片工艺、光提取、可靠性与热管理等方面, 详细阐述探讨了发光波长短于 360 nm 的 DUV LED 研究中面临的核心难点及近年来的一系列重要研究进展.

关键词 AlN, GaN, AlGaIn, 紫外发光二极管

PACS: 78.55.Cr, 85.30.De, 85.35.Be

doi: 10.1360/SSPMA2015-00026

基于三族氮化物(III-nitride)宽禁带半导体材料的紫外发光二极管(Ultraviolet Light-Emitting Diode, UV LED)在杀菌消毒、聚合物固化、生化探测、非视距通讯及特种照明等领域有着广阔的应用前景. 相比于传统紫外光源汞灯, UV LED 有着无汞环保、小巧便携、低功耗、低电压等许多优势, 据估计其相

关市场规模可高达数十亿美元^[1], 因而近年来受到越来越多的关注和重视.

紫外波段依据波长通常可以划分为: 长波紫外或 UVA (320–400 nm)、中波紫外或 UVB (280–320 nm)、短波紫外或 UVC (200–280 nm)以及真空紫外 VUV (10–200 nm)^[1]. 三族氮化物半导体材料氮化镓

引用格式: 王军喜, 闫建昌, 郭亚楠, 等. 氮化物深紫外 LED 研究新进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2015, 45: 067303

Wang J X, Yan J C, Guo Y N, et al. Recent progress of research on III-nitride deep ultraviolet light-emitting diode (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2015, 45: 067303, doi: 10.1360/SSPMA2015-00026

(GaN)、氮化铝(AlN)及氮化铟(InN)均为直接带隙半导体材料,其禁带宽度分别为 3.43, 6.04 和 0.65 eV^[2],通过调节其合金组分,可以实现从 200–400 nm 光谱范围内的发光,覆盖了从 UVA 到 UVC 的宽光谱范围,因而成为制备 UV LED 的理想半导体材料.

GaN 材料的带边发光波长(~360 nm)也往往作为氮化物 UV LED 的发光波段的一个划分标志. 发光波长长于 360 nm 的 UV LED 的有源区通常采用类似于蓝光 LED 的 GaN/InGaN 量子阱(Quantum Wells, QWs)结构,相关研究早在 20 世纪 90 年代初期就已开展. 时至今日,发光波长 365–400 nm 之间的 UV LED 已有许多成熟的商业化产品,外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)可以超过 40%^[3],达到了与 GaN 蓝光 LED 的外量子效率可比拟的程度. 相比之下,发光波长短于 360 nm 的紫外 LED 的量子效率则远没有这么令人满意(图 1).

1998 年, Han 等人^[4]报导了第一只波长短于 360 nm 的 UV LED, 采用 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱(Multiple Quantum Wells, MQWs)结构, 发光波长为 353.6 nm, 在 20 mA 电流下输出功率仅有 13 μW , 外量子效率低于 1%. 此后更短波长的 UVA, UVB 和 UVC LED 相继被研制出来. 2006 年, Taniyasu 等人^[5]报道了基于 AlN 材料的 PIN 和 MIS LED, 峰值发光波长短至 210 nm, 这是迄今为止人们在氮化物 LED 领域获得的最短发光波长, 其外量子效率仅有 10⁻⁶%. 目前, UVB 和 UVC 波段的深紫外 LED (Ultraviolet

图 1 (网络版彩图)DUV LED 的外量子效率

Figure 1 (Color online) Summary of reported external quantum efficiency of DUV LEDs.

Light-Emitting Diode, DUV LED)的 EQE 报道结果大多在 10%甚至 5%以下, 最好结果是 Hirayama 等人^[6]报导的 280–300 nm UV LED, 在 2 mA 电流下外量子效率达到 14.3%的峰值, 在 20 mA 电流下 EQE 为 10.5%.

总体上, 在过去的十多年里, 无论从发光波长, 还是光输出功率, 氮化物 DUV LED 都取得了长足的进步, 很大程度上得益于核心 AlGaIn 材料制备技术的进展. 同时, 相比于更长波长的近紫外和蓝光 LED, DUV LED 的量子效率仍有很大的提升空间, 这也主要源于 AlGaIn 材料外延及掺杂技术水平. 因此, 本文重点从高 Al 组分氮化物材料外延和掺杂研究的角度, 阐述探讨发光波长短于 360 nm 的 DUV LED 研究中面临的核心难点及近年来的重要研究进展.

1 UV LED 异质外延制备的衬底选择

图 2 所示为 DUV LED 的典型外延结构, 对应可选的衬底主要有蓝宝石(Sapphire)、碳化硅(SiC)、硅(Si)等异质衬底以及 GaN 和 AlN 同质衬底. 表 1 列出了 AlN 与不同衬底的晶格常数和热膨胀系数及失配度.

理论上, 蓝宝石衬底并不是理想的选择, 它与 AlGaIn 材料有相当大的晶格失配和热失配, 又存在绝缘、热导率差等缺点, 但它对于 200–400 nm 之间的紫外光都是透明的, 而且价格低廉, 制备工艺完善易于获得, 具备长期的氮化物外延研究积累, 更适合广泛系统性地实验研究. 因此大量研究报导均是基于蓝宝石衬底的结果, 后文详细阐述基于蓝宝石衬底异质外延 AlN, AlGaIn 材料及 UV LED 的各种技术进展.

图 2 (网络版彩图)DUV LED 的典型外延结构

Figure 2 (Color online) Typical schematic diagram of epitaxial structure of DUV.

表 1 不同衬底与 AlN 的晶格失配和热失配

Table 1 Crystal lattice mismatch and thermal mismatch between AlN and various substrates

衬底	晶格常数(Å)	热膨胀系数 ($10^{-6}/\text{K}$)	晶格失配 (%)	热膨胀失配 (%)
AlN	$a=3.112$	$\Delta a/a=4.2$	—	—
	$c=4.982$	$\Delta c/c=5.3$		
GaN	$a=3.189$	$\Delta a/a=5.59$	-0.24	-0.25
	$c=5.186$	$\Delta c/c=3.17$		
蓝宝石	$a=4.758$	$\Delta a/a=7.5$	-34.6	-44
	$c=12.991$	$\Delta c/c=8.57$		
	$a_{\text{eff}}=2.747$			
6H-SiC	$a=3.0817$	$\Delta a/a=4.2$	0.98	0
	$c=15.1123$	$\Delta c/c=4.68$		
Si(111)	$a=5.4301$	$\Delta a/a=3.59$	42.7	17
	$a_{\text{eff}}=3.843$			

6H-SiC 衬底与 AlGaIn 材料的晶格失配只有约 1%, 更适于 AlGaIn 材料外延; SiC 衬底可以实现良好的电导性, 相应的 UV LED 可以实现垂直结构的器件; SiC 衬底具有良好的热导性, 有利于 UV LED 器件的散热和大功率工作. 因而, 也有许多人开展了基于 SiC 衬底的 UV LED 研究. Nishida 等人^[7]在 SiC 衬底上生长了 400 nm n-Al_{0.12}Ga_{0.88}N, 5 个周期 Al_{0.12}-Ga_{0.88}N/Al_{0.08}Ga_{0.92}N (2 nm/2 nm) MQWs, 400 nm 的 p-AlGaIn 及 10 nm 的 p-GaN, 这一结构的 UV LED 实现了波长 346 nm 的发光. Kinoshita 等人^[8]在 SiC 衬底上外延了采用 5 周期 Al_{0.03}Ga_{0.97}N/Al_{0.25}Ga_{0.75}N MQWs 结构的 UV LED, 并将 GaN (3.2 nm)/Al_{0.25}-Ga_{0.75}N (12.8 nm)超晶格结构(Superlattice, SL)应用于 p 型层中, 改善了 UV LED 的空穴注入效果. Nishida 等人^[9]进一步将短周期合金超晶格(Short-Period Alloy Superlattice, SPASL)结构应用于 SiC 衬底 UV LED, 其 n 型层和 p 型层均为 75 周期的 Al_{0.14}Ga_{0.86}N/Al_{0.18}Ga_{0.82}N (1.5 nm/1.5 nm), MQWs 由 15 周期 u-Al_{0.04}Ga_{0.96}N/n-Al_{0.08}Ga_{0.92}N (2.5 nm/2.5 nm)组成, 通过采用 SPASL 结构有效提升器件的电学性质, 该器件的最大工作电流密度可达 1.4 kA/cm², 实现发光波长 350 nm, 最大输出功率 0.1 mW. 之后, Nishida 等人^[10]采用 Al_{0.06}Ga_{0.94}N/Al_{0.12}Ga_{0.88}N 单量子阱结构(Single Quantum Well, SQW), 并在量子阱两侧用 20 nm Al_{0.3}Ga_{0.7}N 层提高载流子限制, 实现发光波长 341–343 nm 的 UV LED 光输出功率超过 1 mW. Edmond 等人^[11]在 SiC 衬底上制备了发光波长 321–343 nm 的 UV LED, 在 20 mA 电流下, 321 nm 的光输出功率约 0.2 mW, EQE 为 0.26%, 对应 343 nm 的光

输出功率可达 2.9 mW, EQE 达到 4%. 总体上, 基于 SiC 衬底的 UV LED 研究主要集中在 UVA 波段. 由于 SiC 衬底会吸收波长短于 360 nm 的紫外光, 从光提取的角度而言, 并不是理想的选择. Adivarahan 等人^[12]关于蓝宝石衬底和 SiC 衬底对于 UV LED 光提取效率(Light Extraction Efficiency, LEE)影响的对比实验也证明了这一点.

基于 Si 衬底的 UV-LED 有望结合硅基电子学的成熟技术优势实现单片集成器件, 但是 Si 衬底与 AlGaIn 外延材料之间存在显著的晶格失配和热失配, 在 Si 衬底上外延制备 DUV LED 尤为不易. 2011 年, Mino 等人^[13,14]报道了基于(111)面 Si 衬底的 256–278 nm DUV LED 的结果, 他们首先在 Si 衬底上采用 1300°C 高温外延 300 nm 无裂纹 AlN, 然后制备条状沟槽图形, 再通过采用侧向外延(Epitaxial Lateral Overgrowth, ELO)技术外延 4 μm AlN 模板, 该 AlN 模板材料的(0002)和(10–12) X 射线衍射(XRD)摇摆曲线半峰宽(FWHM)为 780 和 980 arcsec, 这一结果与蓝宝石衬底上外延的高质量 AlN 模板相比, 尚有不少差距, 但仍支撑了后续的 DUV LED 外延制备, 并成功获得了电致发光结果, 在 500 mA 电流下光输出功率为 10 μW , 这比蓝宝石衬底上同样结构 DUV LED 的光输出功率低 3 个量级, 除了外延材料质量的差异外, Si 衬底的光吸收是其中一个重要的因素. 2013 年, Zhang 等人^[15]在(111)面 Si 衬底上外延制备了 359 nm 的 UV LED, 他们采用类似的方法, 即制备条状图形, 再采用侧向外延(Lateral Epitaxial Overgrowth, LEO)技术生长 7 μm AlN 模板, AlN 模板材料的(0002)和(10–12) XRD 摇摆曲线半峰宽(FWHM)为 920 和 780 arcsec; 然后在 AlN 模板上进一步外延 UV LED. 为了解决 Si 衬底吸收光的问题, 采用倒装焊技术将 UV LED 键合于 AlN 基板上, 将 Si 衬底腐蚀去除掉, 实现了最大光输出功率 0.6 mW. 其研究结果显示, Si 衬底对于光提取效率有 50%的影响. 总体上, 尽管采用 ELO (LEO)二次外延一定程度上可以缓解 Si 衬底外延 AlN 材料的开裂问题, Al(Ga)N 外延层的应力控制和质量提升仍是 Si 基 UV LED 研究的重要难点.

2 高 Al 组分氮化物材料的异质外延

从图 2 中可以看出, DUV LED 的 n 型层、p 型层

和核心有源区均为 AlGaIn 材料, AlGaIn 材料的质量与 DUV LED 的发光效率密切相关. Kneissl 等人^[16]模拟计算了 280 nm UV LED 的内量子效率与位错密度的关系, Ban 等人^[17]报道了在弱激发和 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的载流子浓度下内量子效率与位错密度的关系, 他们的研究结果显示, 当位错密度 $> 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 时, 内量子效率只有百分之几, 当位错密度降低至 10^9 cm^{-2} 量级时, 280 nm UV LED 的内量子效率会提高到 10%–40%, 而要将内量子效率提高到 40% 以上, 位错密度则要降低到 10^8 cm^{-2} 甚至更低的水平. 因此, 获得高质量的 AlGaIn 外延材料是制备高效 DUV LED 的基础.

2.1 AlGaIn 外延的缓冲层与模板材料

在蓝宝石衬底上异质外延氮化物材料时, 由于存在较大的晶格失配, 低温 AlN 或 GaN 缓冲层被引入作为初始成核层以降低外延材料位错密度. 对于 GaN 的金属有机物化学气相沉积 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 外延, 采用低温 GaN 或者 AlN 缓冲层的“两步法”生长工艺能大大提高 GaN 外延层的晶体质量. 然而常规的“两步法”工艺对于在蓝宝石衬底上直接生长 AlGaIn 合金材料效果大打折扣. Kamiyama 等人^[18]发现, 随着 Al 组分的增加, AlGaIn 外延层质量急剧下降. 在沉积的低温 AlN 缓冲层上生长高 Al 组分的 AlGaIn 时, 退火过程结束后开始生长外延层时很快过渡到准二维的生长模式, 几乎看不到从三维向二维的过渡过程, 这一点与低温缓冲层上生长 GaN 完全不同. 该过程对于 AlGaIn 材料中的穿透位错密度 (Threading Dislocation Density, TDD) 有着极为重要的影响. 针对这一问题, 国际上许多研究小组都采用蓝宝石基高质量 GaN 和 AlN 模板来外延 AlGaIn 材料.

由于蓝宝石基 GaN 材料外延技术较为成熟, 因此人们首先开展了基于 GaN 模板外延 AlGaIn 材料的研究, 这样获得的 AlGaIn 材料晶体质量和表面形貌比在蓝宝石上面直接长 AlGaIn 外延层或者在蓝宝石上面采用低温 AlN 作为缓冲层生长的 AlGaIn 外延材料确实要好很多. 但是这一方法面临 AlGaIn 外延层开裂的严峻挑战. 室温下 AlN 与 GaN 之间有着大约 2.4% 的晶格失配, 在高温外延生长时热失配更大 (因为 GaN 的热膨胀系数比 AlN 大). 因此, 在 GaN 上高温外延生长 AlGaIn 材料时, AlGaIn 受到张应力, 这个张应力随着 AlGaIn 层厚度的增加或者是 Al 组分的增

加而迅速增加, 并且最终会导致裂纹的产生. 针对这一问题, Kamiyama 和 Amano 等人^[18,19]分别提出了低温 AlN 和 AlGaIn 插入层技术, 获得了无裂纹的 AlGaIn 外延层. 但是这种方法也有缺陷, 因为低温插入层的材料质量较低, 会导致后续的 AlGaIn 外延层质量的劣化, 而如果插入多个低温缓冲层, 会面临多个升降温过程, 导致更多的热失配应力积聚, 使得这种方法的效果打了折扣. 本研究组采用高温 AlN 插入层技术也成功获得了无裂纹的 AlGaIn 外延层^[20], 相比于低温插入层, 高温 AlN 插入层对于后续外延的 AlGaIn 材料的质量更为有利. 日本滨松光子学株式会社采用了一种异质晶面控制侧向外延 (Hetero-Facet-controlled Epitaxial Lateral Overgrowth, Hetero-FACELO) 技术, 在 GaN 模板上制备 SiO_2 条状掩膜, 并进一步侧向外延 AlGaIn 材料, 成功获得了 Al 组分高达 30% 的高质量无裂纹 AlGaIn 外延层.

尽管上述这些技术都成功地在 GaN 模板上获得了高质量的 AlGaIn 材料, 但值得注意的是, 这些研究结果中对应的 Al 组分大都不太高, 最高约 30%, 而对于更高 Al 组分的 AlGaIn 材料, 这些技术具有一定的局限性. 尽管 Otsuka 等人^[21]成功展示了基于 GaN 模板的 UV LED, 但是 GaN 模板并不是好的选择. 对于发光波长小于 360 nm 的紫外 LED, 由于 GaN 模板会大量吸收有源区发出的深紫外光, 会导致器件的光提取效率很低. AlN 模板则不存在这种吸收紫外光的问题, 因此基于蓝宝石衬底的高质量高温 AlN 模板外延高 Al 组分 AlGaIn 材料, 逐渐在近十年来成为主流研究趋势.

蓝宝石基高温 AlN 模板外延的 AlGaIn 材料质量很大程度上取决于 AlN 模板的晶体质量, 因此提高高温 AlN 模板材料的质量是关键. 相比于 GaN 的外延生长, AlN 材料的 MOCVD 外延有一些显著的不同. 一方面 Al 原子表面黏附系数高, 原子表面迁移率低, 或者说 AlN 键能更高 (AlN 为 2.88 eV, GaN 为 2.2 eV), 倾向于三维岛状生长模式, 与 GaN 的层状生长模式不同. 岛状生长时原子倾向于滞留在初始的表面位置, 而不是移动台阶和曲折等能量低的最有利的成核位置, 造成高密度的晶界和位错等扩展缺陷, 而且三维岛合并时产生的内部张应力, 容易造成 AlN 外延层的开裂现象. 另一方面, Al 源与 N 源 (NH_3) 之间较容易进行预反应并产生气相络合物, 影响正常的外延生长, 降低 AlN 外延层材料质量, 从而造成 AlN

外延材料中的位错密度高达 10^{10} – 10^{11} cm^{-2} . 针对这一难题, 国际上提出了多种方法来降低外延层中的位错密度.

2.2 AlN 及高 Al 组分 AlGa(In)N 外延技术

1992 年, Khan 等人^[22–24]采用 SALE(Switched Atomic Layer Epitaxy)技术, 通过调制 III 族金属源和 V 族 N 源脉冲通入, 增加 III 族原子的表面迁移率, 在蓝宝石衬底上外延生长高质量晶体的 AlN; 2001 年, Khan 的研究小组又发展出脉冲原子层外延(Pulsed Atomic Layer Epitaxy, PALE)技术外延生长 AlInGa_N, 并实现了 305 nm 的 UVB 波段的 UV LED^[25,26]; 2002 年, 他们又利用 PALE 技术外延生长高质量的 AlGa_N, 并实现了 228 nm 的 UVC 波段的紫外发光^[27]. 2002 年, Khan 的研究小组又采用 PALE 技术生长的 AlN/AlGa_N 超晶格结构作为应力释放和位错过滤层, 有效的降低了外延层中的应力和穿透位错密度, 减少了外延层开裂的几率^[28,29], 在此基础上他们在 2002–2004 年报道了 sub-mW 级的 250 nm^[30], 269 nm^[31], 285 nm^[32]和 324 nm^[33]的 AlGa_N 基深紫外 LED 以及 mW 级的 278 nm^[34]和 280 nm^[35]的 AlGa_N 基深紫外 LED. 2005 年, SETi 公司和 Khan 的研究小组又发展出迁移增强 MOCVD 技术(Migration Enhanced MOCVD, MEMOCVD^[36])外延生长高质量的 AlN 模板和 AlN/AlGa_N 超晶格, 并改善了 AlGa_N 的材料质量, 实现 mW 级的 280 nm, 295 nm 以及 sub-mW 级的 265 nm, 270 nm 和 275 nm 的 AlGa_N 基深紫外 LED^[37].

2006 年, Imura 等人^[38,39]在 9 μm AlN 的高温 MOCVD 生长过程中, 逐渐降低 V/III 比, 在阻止 AlN 的开裂的同时, 使位错在生长模式转换过程中不断相互湮灭, 其位错密度降低到 $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下.

Hirayama 等人^[40–42]在 2007 年、2008 年和 2009 年分别报道了通过 NH_3 脉冲多层生长和多层 AlN 缓冲层技术在蓝宝石衬底上获得低缺陷密度的高质量 AlN 和 AlGa_N 外延层, 并实现 231–261 nm, 226–273 nm 和 222–261 nm 的 AlGa_N 基深紫外 LED 以及 282 nm 的 InAlGa_N 基深紫外 LED.

2008 年起, Banal 等人^[43,44]采用迁移增强外延(Migration Enhanced Epitaxy, MEE)和改进的 MEE(Modified-MEE)技术优化 AlN 成核过程, 在 600 nm AlN/蓝宝石模板层上获得非常低的 XRD 半峰宽, 其(002)和(102)的 XRD 摇摆曲线半峰宽分别为 45 和 250

arcsec, 并在此基础上利用该技术获得高质量的 AlGa_N/AlN MQWs, 其内量子效率达到 36%.

为了提升 AlN 和 AlGa_N 外延材料质量, 研究人员探索尝试了借鉴 GaN 材料中采用的 ELO (LEO)技术, 开展 AlN 材料的侧向外延研究.

2006 年起, Khan 的研究组采用 NH_3 脉冲的方法, 在微米级的沟槽型 AlN/蓝宝石模板上, 生长 10–20 μm 的脉冲侧向外延过生长的 AlN(Pulsed Lateral Epitaxial Overgrowth AlN, PLOG-AlN). 获得完全合并表面平整的 AlN, 且使其穿透位错密度降低了 10^2 – 10^3 cm^{-2} ^[45], 使 290 nm UV LED 的发光效率、饱和特性和散热性能明显改善, 寿命超过 5000 h^[46].

Akasaki 的研究组通过联合高温生长和侧向外延技术在微米级沟槽型 AlN/蓝宝石模板和沟槽型蓝宝石衬底上, 使 ELO-AlN 和 ELO-AlGa_N 的穿透位错密度降低到 10^7 cm^{-2} ^[47–50]. 其中在 ELO-AlGa_N 的基础上, 获得 EQE > 6.7% 的 345 nm UVA LEDs 和电泵浦的 356 nm UVA LDs^[50,51]. 其中在沟槽型蓝宝石衬底上的 ELO-AlN 的(0002)和(10–10) XRD 摇摆曲线的半峰宽分别只有 148 和 385 arcsec; 在此基础上器件性能大大提高: 60 mA 下, 266 nm LED LOP 达到 5.3 mW, EQE 达到 1.9%, 278 nm LED LOP 达到 8.4 mW, EQE 达到 3.4%^[49].

2008 年 Jain 和 Shur 等人采用 MEMOCVD 技术在微米沟槽型 AlGa_N 模板上侧向外延生长 20 μm AlN, 获得完全合并表面平整的位错密度降低的 AlN, 其(002)和(102)的 XRD 摇摆曲线半峰宽分别为 157 和 291 arcsec, 穿透位错密度由 AlGa_N 模板上的 10^{10} – 10^{11} cm^{-2} 量级降低至 $2.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ^[52,53].

2009 年, Hirayama 等人^[54]在微米级沟槽型的 AlN/蓝宝石模板上采用 NH_3 脉冲通入的方法, 使穿透位错密度降低到 10^8 cm^{-2} 量级, 并实现了最大光输出 2.7 mW 级光输出的 270 nm UVC LED.

2013 年, 本研究组在平面蓝宝石衬底(FSS)外延高质量 AlN 模板的基础上^[55], 进一步通过纳米图形蓝宝石衬底(Nano-Patterned Sapphire Substrate NPSS)外延提高了 AlN 模板材料质量^[56]. NPSS 通过自组装光刻技术(Nano Sphere Lithography, NSL)和干湿法结合的刻蚀工艺制备而成, 如图 3 所示. 在 NPSS 高温外延 4 μm AlN, 截面 SEM 结果表明, 厚度 2.5 μm 时即可实现 AlN 外延层的充分合并, 相比于普通微米

图 3 (网络版彩图)NPSS 的制备方法

Figure 3 (Color online) Fabrication process of NPSS.

级图形, 外延效率更高. AlN 模板表面达到原子级平整度, (002)和(102) XRD 摇摆曲线 FWHM 分别达到 69.4 和 319 arcsec. 与普通平面蓝宝石衬底(FSS)上外延的 AlN 材料相比, 结晶质量显著提升, 进而改善了 AlN 模板上外延的 283 nm DUV 量子阱结构的材料质量, 实现内量子效率提升 43%. 此外, 拉曼光谱表征结果还表明, NPSS 衬底能够有效缓解 AlN 外延层中的应力.

3 AlGaIn 材料的掺杂研究

对于 AlGaIn 材料, Si 和 Mg 分别是其最普遍的 n 型和 p 型掺杂元素. 相比于 GaN 材料的掺杂水平, AlGaIn, 特别是高 Al 组分的 AlGaIn 的掺杂效率还比较低. 其物理原因在于, AlGaIn 材料中的施主和受主杂质能级均较 GaN 更深, 而且随着 Al 组分的增大, AlGaIn 材料的禁带宽度增大, 施主/受主能级不断加深, 激活能持续能增加, 导致载流子激活效率和浓度降低. 为了实现高载流子浓度, 通常会提高掺杂剂浓度, 但这又容易导致晶体质量变差, 缺陷(空位及其复合物、杂质、位错等)密度增大, 补偿效应加剧, 且载流子迁移率下降, 从而导致掺杂 AlGaIn 外延层的电导率下降, 降低 UV LED 的电注入效率和发光效率.

3.1 AlGaIn 材料的 n 型掺杂

对于 AlGaIn 的 n 型掺杂, 目前已取得了较好的进展. 多个研究组的结果表明, 通过抑制自补偿缺陷的形成, 可以明显提高 AlGaIn 的 n 型掺杂效率, 甚至获得了 n 型导电的 Si 掺杂 AlN^[32,57-61]. 2002 年, Jeonhyun

等人^[62]使用分子束外延技术(Molecular Beam Epitaxy, MBE)制备的 Si 掺杂高 Al 组分(50%) AlGaIn 的电子浓度可达 $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 当 Al 组分为 80% 时, 电子浓度依然可以达到 $0.85 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 但是电子的迁移率较低. 2003 年, Khan 等人^[57]通过采用高质量的 AlN/AlGaIn 超晶格减少 n 型 AlGaIn 层中的缺陷密度, 降低由缺陷导致的补偿中心和散射中心, 提高了掺杂的效率, 生长出的 Al 组分为 50% 的 n 型 AlGaIn 薄膜, 室温下电子霍尔迁移率超过 $85 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cantu 等人^[58]研究发现 Si 掺杂效率强烈依赖于 AlGaIn 中的 Al 组分, 自由载流子含量随 Al 组分增加而降低, 并通过利用 Si-In 共掺, 抑制深受主中心的形成以减少自补偿效应, 将 $\text{Al}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{N}$ 的自由载流子含量提高了两个数量级. Jiang 等人^[63]采用 δ 掺杂技术生长 n-AlGaIn 层, 通过控制 MOCVD 生长过程中硅烷(SiH_4)的周期性间断通入, 实现非均匀掺杂, 将载流子浓度和迁移率都提高; 同时, 由于在 δ 掺杂过程中生成的 SiN_x 起到了一定的阻挡穿透位错的作用, 所以 n-AlGaIn 薄膜的晶体质量也有所提高. 该研究组采用基于 δ 掺杂技术的 n-AlGaIn 层制作出的 340 nm UV LED 器件在 1 A 脉冲电流下光输出功率达 1.6 mW^[64]. Taniyasu 等人^[61]通过优化 Si 掺杂 AlN 的生长过程, 抑制源气的寄生反应并精确控制 Si 掺杂水平, 使位错密度降低到 10^9 cm^{-2} , 获得 300 K 下 $1.75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 高的电子浓度和 $125 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的高迁移率. 2011 年, Collazo 等人^[65]在 AlN 单晶衬底上生长出的 Al 组分为 85% 的 AlGaIn 材料, 其电阻率为 $0.1 \Omega \text{ cm}$, 而 80% Al 组分的 AlGaIn 材料的掺杂浓度为 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 载流子浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率超过 $40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 可以为波长

短至 250–260 nm 的 DUV LED 提供 n 型电导.

3.2 AlGaIn 材料的 p 型掺杂研究

p 型 AlGaIn 材料的掺杂效率的问题更加突出. 室温下 p 型 GaN 中 Mg 受主的激活能为 160–200 meV^[66], 在 AlGaIn 材料中 Mg 的激活能最高可达 510–600 meV, 因此 Mg 的激活效率非常低, 造成 p 型 AlGaIn 的低空穴浓度(远低于 n 型 AlGaIn)和低电导率. 国际上对 AlGaIn p 型掺杂的研究探索了普通均匀 Mg 掺杂、Mg- δ 掺杂法、超晶格掺杂、共掺杂、极化诱导掺杂等方法.

Jeon 等人^[67]研究了 0.5 μm 厚 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.3 < x < 0.5$) 中 Mg 浓度对于电阻率的影响. 对于 p- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 材料, 当 Mg 掺杂浓度从 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 增大到 $3.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时, 材料电阻率从 $10^3 \Omega \text{ cm}$ 迅速降低到 $10 \Omega \text{ cm}$, 对应空穴浓度为 $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率 $2.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 对于 p- $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ 材料, 材料最小电阻率达到了 $8 \Omega \text{ cm}$, 对应空穴浓度为 $2.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率超过 $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 当进一步增大 Mg 浓度时, 材料电阻率迅速呈量级的增大. 造成这一情况的原因是, 过多的 Mg 浓度会导致外延层中出现大量反相畴(Inversion Domain Boundary, IDB)和堆叠层错(Stacking Fault, SF)等缺陷, 因而最优化的 Mg 浓度窗口相对较窄.

2003 年, Nakami 等人^[68]报道了 Mg 的 δ 掺杂研究, 在 AlGaIn 生长过程中保持 NH_3 持续通入, 周期性交替关闭金属源和 Mg 源, 使 Mg 原子替代 Ga 或 Al 的位置, 降低了 AlGaIn 层的位错密度, 从而降低了 Mg 受主的自补偿. 与均匀 p 型掺杂的 AlGaIn 材料相比, Mg 的 δ 掺杂使得空穴浓度增加, 水平、垂直电导率分别提高了 2 倍和 5 倍.

Kozodoy 等人^[69]探索了 Mg 掺杂的长周期或短周期 AlGaIn/GaN 超晶格层代替光电器件中的 p-AlGaIn 层. 超晶格中价带边的周期性变化促使空穴浓度大幅度提高, 受主能级靠近费米能级或在费米能级之下的位置受主更容易电离释放空穴. 但这种方法在垂直方向引入了多层势垒, 影响了该方向的电导率. 短周期超晶格(典型周期 $< 4 \text{ nm}$)相较于长周期超晶格(典型周期 $> 15 \text{ nm}$), 相邻阱中的空穴波函数发生耦合, 形成微带, 因而垂直方向上的电导率更低, Kozodoy 等人^[70]进一步将 Mg 掺杂 AlGaIn/GaN 短周期超晶格应用在 340–350 nm 的 UV-LED 的生长中.

Waldon 等人^[71]通过调制 Mg 在 p 型 AlGaIn/GaN 超晶格中的掺杂位置和掺杂浓度, 有效地降低了电离以及中性杂质对空穴的散射作用, 一定程度上降低了电阻率. Wang 等人^[72]提出在掺 Mg 的 $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N/GaN}$ 超晶格层与未掺杂的 GaN 间引入 AlN 插入层, 调制了超晶格的垒和阱中的应变分布, 使超晶格中的空穴浓度由 $6.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 提高到 $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 受主激活能降低了 80 meV, 但空穴的迁移率有所下降. 超晶格垒层中 Al 组分越高, 阱中 Mg 的激活能越低, 因此 Simon 等人^[73]采用 AlN 垒层替代 AlGaIn 垒层, 同时将 AlN 层做得超薄来提高空穴的隧穿几率. 2013 年, Cheng 报道了平均组分为 0.6 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N/Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 超晶格, 其电导率高出均匀掺杂的 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 两倍, Mg 受主的激活能降至 17 meV, 仅为 p-GaN 中 Mg 激活能的 $1/10$ ^[74].

Li 等人^[75]将 Mg, Si 共掺杂及 δ 掺杂应用于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N/Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 超晶格中, 通过第一性原理模拟分析了 Mg, Si 在超晶格中不同位置 δ 共掺杂的影响, 在 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N/GaN}$ SL 结构中获得了 $5.77 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的空穴浓度.

2009 年, Simon 等人^[76]提出一种新型的 p 型掺杂办法——极化诱导掺杂. 他们在氮面 GaN 上生长了 Al 组分从 0 线性渐变为 0.3 的 Mg 掺杂 AlGaIn 单层, 利用材料中 Al 组分递变造成的晶胞界面极化场强度突变, 在材料中产生极化诱导电荷, 使 Mg 原子电离, 从而获得了 $\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 高浓度的空穴.

使用 MOCVD 生长得到的氮化物往往为金属极性表面, 即镓面或铝面. 鉴于此, 2010 年, 本研究组的张连等人通过反转极化掺杂中 Al 组分的梯度方向(如图 4 所示), 即沿生长方向 Al 组分由 0.3 线性渐变为 0, 使渐变 AlGaIn 层中的极化电场反向, 在金属极性的 AlGaIn 层也获得了高浓度的 3D 极化诱导空穴^[77,78]. 室温下, 渐变 AlGaIn 层的空穴浓度达到 $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 比 p-GaN 的空穴浓度($2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)高出了一个数量级, 导电率也有明显提高; 而且空穴浓度不存在对温度的依赖性, 这意味着采用极化掺杂的器件有望实现低温下的正常工作.

2011 年, Aoyagi 等人^[79]采用 Mg, Si 共掺杂技术, 外延中脉冲交替通入 Mg 和 Si 源, 在 p- $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 中实现了空穴浓度高达 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 但迁移率小于 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

图 4 (网络版彩图)3D 极化诱导掺杂原理图

Figure 4 (Color online) Principle of polarization-induced 3D p-type doping.

2013 年, Kinoshita 等人^[80]在 AlN/sapphire 模板上制备了 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚 Mg 掺杂 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 材料, 在 Mg 浓度 $3.3 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ 时, 空穴浓度 $1.3 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$, 电阻率 $47\ \Omega\ \text{cm}$. 与此形成显著对比的是 2005 年 Nakarmi 等人^[81]报道的同样组分 $1\ \mu\text{m}$ 厚 p- $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 材料室温下电阻率高达 $10^5\ \Omega\ \text{cm}$. 其间的差别正体现了 AlGaN 外延材料质量对于 p 型掺杂的重要性——材料外延技术的进步提高了 AlGaN 外延材料结晶质量, 降低了氮空位导致的自补偿效应, 提升 p-AlGaN 导电性.

由于 AlGaN 材料中 Mg 掺杂的困难性, 人们也在尝试其他可能的掺杂剂. 2012 年, Kawanishi 等人^[82]将碳作为掺杂剂制备了 p 型 AlGaN 薄膜, Al 组分为 10% 时, 其空穴浓度为 $3.2 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$, 并在蓝宝石衬底上制备了 Mg-doped p-type GaN/C-doped p-type AlGaN (Al=27%)/undoped GaN/Si-doped n-type AlGaN 异质结构 LED. 2013 年, Li 等人^[83]采用 Be 掺杂

剂, 用 MBE 生长出极化掺杂的线性渐变 AlGaN (Al 组分从 70%–100%), 诱导空穴浓度达到 $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ 量级.

4 UV LED 结构的量子效率研究

金属极性的 AlGaN 材料具有较强的自发极效应, 其自发极化方向为 $[000\bar{1}]$ 即指向衬底方向, 并且随 Al 组分增加其自发极化增强, 因而沿 c 轴方向的异质结界面或 AlGaN MQWs 区域产生强极化电场 (内建电场), 导致能带弯曲, 电子和空穴波函数的空间分离, 即所谓的量子限制斯塔克效应 (Quantum Conned Stark Effect, QCSE), 如图 5 所示. QCSE 导致载流子寿命增加, 降低辐射复合效率, 引起发光波长的红移. 即使没有外界偏压的作用, 由自发极化和压电极化电场也会高达 MV/cm , 降低 UV LED 的内量子效率.

Marcinkevicius 等人^[84]研究了不同组分的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ MQW 的内建极化电场, x 值为 0.05–0.35, y 值为 0.23–0.50, 结果发现, 对于低 Al 组分的情况, 实验测得的极化电场数值与第一性原理计算出的结果吻合较好, 而在 Al 组分较高时, 实验值与理论预测却相反, 随着外加偏置的增强, 量子阱中的电场强度却减弱.

Murotani 等人^[85]通过扫描近场光学显微镜 (Scan-

图 5 (网络版彩图)QCSE 对 AlGaN QW 的影响

Figure 5 (Color online) Influence of QCSE on AlGaN-based QW.

ning Near-field Optical Microscopy, SNOM)研究了局域化和内建极化电场对于 AlGa_N QWs 的影响, 通过对比不同宽度量子阱的发光情况, 推测存在局域化现象对于内建极化电场的屏蔽.

Shatalov 等人^[86]通过时间分辨光致发光(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)研究了对应波长 285 nm 的 Al_{0.35}Ga_{0.65}N/Al_{0.5}Ga_{0.5}N QWs 的 IQE, 通过 10 K 到 300 K 的变温 PL 强度变化估测 IQE 上限值为 70%, 根据载流子寿命测算的 IQE 下限为 35%. 根据相应 UV LED 器件的 EQE、LEE 可以推测 IQE 至少超过 25%. PL 光谱结果和高 IQE 值, 预示 AlGa_N QWs 内存在强烈的载流子(激子)局域化.

Bhattacharyya 等人利用等离子辅助的分子束外延(Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy, PAMBE)在蓝宝石衬底上外延了 Al_{0.7}Ga_{0.3}N/AlN QWs, 通过调节 Ga 源流量变化 III/V 比值, 实现发光波长 220–250 nm, 对应 IQE 5%–50%. Banal 等人^[87]报导了 247 nm AlGa_N/AlN QWs 室温 IQE 高达 69%. 这些结果展示了 AlGa_N QWs 与 InGa_N 一样具备实现高效发光的潜力^[88].

AlInGa_N 材料也应用于 DUV LED 的量子阱结构中, 并实现了短至 280 nm 的发光器件^[42,89,90]. 相比于 AlGa_N 材料, In 组分的并入带来的局域化可以减少 QW 受位错密度的影响, 提高辐射复合效率. Hirayama 等人^[42]比较研究了发光波长 280 nm 的 AlInGa_N 和 AlGa_N MQW 的发光效率(MQW 在 10 K 和室温下的 PL 强度之比), AlInGa_N MQW 的 PL 强度比值可以高达 86%, 而 AlGa_N MQW 的比值为 30%, 显示了 AlInGa_N QW 可以在室温下实现极高的发光效率.

Sun 等人^[91]研究了 245–247 nm AlGa_N 基 DUV LED 的效率下降(Droop)现象, 在 30 A cm⁻² 电流密度下器件 EQE 达到峰值的 0.18%, 通过对比不同芯片设计及不同工作方式(连续或脉冲)下的器件性能, 认为 UV LED 的 droop 至少部分源于器件的热管理问题. Tamulaitis 等人^[92]通过 AlGa_N MQW 的变温 PL 研究了 droop 问题, 同样认为热效应是重要的起因.

量子点(Quantum Dot, QD) LED 或许可以为缓解乃至消除 QCSE 效应, 提升 UV LED 的 IQE 提供一种解决方案, 这源于量子点从三个维度上约束了载流子, 限制其向位错处的扩散, 减少非辐射复合的产生, 单个或几个原子层的厚度使得 QD 中 QCSE 很弱.

2008 年, Hideki Hirayama 和 Sachie Fujikawa 用低压 MOCVD 在 Si-抗表面活性剂处理过的 In_{0.02}Al_{0.37}Ga_{0.61}N 缓冲层上自组装生长 In_{0.02}Al_{0.17}Ga_{0.81}N 量子点, 量子点尺寸为 8–18 nm, 高为 5–8 nm. 制备成 LED 器件后, 电致发光(Electroluminescence, EL)峰值波长 325 nm, 但器件的光输出功率还比较小^[93]. 2014 年, Verma 等人^[94]用 PAMBE 在富 Ga 条件下制备得到超小尺寸的 Ga/AlN 量子点, 其电制发光波长由 GaN 体材料的 365 nm(3.4 eV)降至 240 nm(5.2 eV)以下. 目前还未见关于量子点 LED 器件的量子效率和输出光功率的报道.

作为一种提高 LED 发光效率的方法, 金属等离子共振技术在 Ga_N 基可见光 LED 领域已有很多的研究报导^[95–99], 采用该技术可将 InGa_N 基可见光 LED 的发光强度增强几倍到十几倍不等. 目前国内外已有研究机构尝试采用该技术提高 AlGa_N 基紫外 LED 的发光效率^[100–102]. 这些报道中所用的金属大都为 Al, 因为 Al 金属的共振带能量位于紫外和深紫外波段. 报道中 Al 金属一般位于 LED 外延薄膜量子阱有源区附近. 2010 年, Lin 等人报道了金属等离子共振技术提高 AlGa_N/Ga_N 量子阱 UV 光发射. 文中指出 Ag, Al 和量子阱的耦合使得光发射提高. 2012 年, 厦门大学的康俊勇研究组报道了 Al 薄膜提高 294 nm 波长 AlGa_N 基紫外 LED 出光效率, 通过对比, 有 Al 薄膜的样品的 PL 峰强度相对于没有 Al 薄膜的对比样品有 217% 的提高. 证实了 Al 金属等离子共振能够有效的提高紫外发光二极管的发光效率. 2013 年, Chu-Young Cho 等人报道了金属等离子共振技术提高 Si(111)上 AlGa_N 基 346 nm UV LED 的发光效率, 通过把 Al 薄膜沉积在量子阱附近, 当电流为 700 mA 时, 有 Al 薄膜的样品相对于没有 Al 薄膜的样品其光输出功率提高了 45%, 这种提高得益于 Al 金属和 QW 的耦合.

对于 AlGa_N 基 UV LED, 不对称的电子和空穴浓度会导致注入到有源区的电子很容易溢出到 p 型区, 降低了 QW 中有效复合发光, 引起 p 型区的长波寄生复合发光^[34,103,104]. 较高 Al 组分的 Al(Ga)N 阻挡层结构经常被用于解决这一问题. Park 等人^[105]利用 353 nm UV LED 研究了不同位置的载流子阻挡层(Carrier Blocking Layer, CBL)对于器件量子效率的影响, 发现 p-CBL 效果最佳. Zhang 等人^[106]采用提高 QW 阱深的方法, 有效抑制了 287 nm DUV LED 的长

波长寄生辐射. Fujioka^[107]和 Sumiya^[108]分别在 AlGaIn-MQWs 和 p-AlGaIn 电子阻挡层之间插入一层 1 nm AlN 薄层, 以抑制载流子过冲和由此引起的波长为 320 nm 的寄生发光, 并且阻止了 Mg 往 MQWs 的扩散. Hirayama 等人^[109]利用多量子垒电子阻挡层增加有效势垒高度, 以抑制电子泄露, 从而增加了电流注入效率和外量子效率, 其中使 250 nm DUV LED 的外量子效率提高 2.7 倍. 本研究组为改善 UV LED 的空虚注入效率, 采用 p-AlGaIn 组分渐变层结构, 实现 297–299 nm UV LED 的量子效率提升 50%^[110]. Mehnke 等人^[111]在 234–263 nm 的 UVC LED 中采用 AlN/Al_{0.7}Ga_{0.3}N 电子阻挡异质结 (Electron Blocking Heterostructures, EBH), 通过优化 AlN 层的厚度, 有效抑制了长波长寄生发光, 提高了 QW 的发光效率.

5 UV LED 芯片器件和光提取研究

AlGaIn 基 UV LED 芯片制备工艺的许多环节与 GaN 基蓝光 LED 相似, 但在 DUV LED 的欧姆接触方面表现出显著不同, 高 Al 组分的 AlGaIn 材料的欧姆接触相对不易制备. 在实现 n 型 AlGaIn 的欧姆接触的研究中, 较多采用的金属元素包括 Ti, Zn, Ta, V, Co, Ni, Mn, Pt, Pb 等. 目前发展最多的金属体系, 一般包括低功函数的 Ti 或者 V, 与另一种低功函数的金属 Al, 组成如 Ti(V)/Al 双层结构, Ti(V)/Al/Ni/Au, Ti(V)/Al/Ti (V)/Au, Ti(V)/Au/Pd/Au, Ti(V)/Al/Pd/Au, Ti(V)/Al/Pt/Au 和 Ti(V)/Al/Mo/Au 多层结构的金属体系^[112–129]. 由于两种单层金属很容易被氧化, 在升温环境中常常会出现部分失效的可能. Ti/Al 双层结构相比单层的 Ti 或者单层 Al 的结构欧姆接触更稳定. 但是通常在快速退火 (RTA) 过程中, 仍然会引入大量的氧化物, 如形成 Al₂O₃ 包覆层, 增加器件的电阻. 其中, Ti/Al/金属/Au 多层结构基本是 n 型 GaIn 欧姆接触的标准方案, 也最多被借鉴应用到 n 型 AlGaIn 的欧姆接触.

Srivastava 等人^[130]研究了干法刻蚀对于 n-AlGaIn (Al 组分 > 60%) 欧姆接触的影响, 发现在外延处的 n-AlGaIn 上用 Ti/Al/Ti/Au 可以实现良好欧姆接触, 比接触电阻率 $5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$; 而对 n-AlGaIn 用等离子刻蚀后, 而同样的 Ti/Al/Ti/Au 金属层却无法形成欧姆接触, 而用 Ti/Al/Ni/Au 层则可以形成欧姆接触, 比接触电阻率 $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$.

France 等人^[131]采用 V/Al/V/Au 金属体系, 在 Al 组分 0%–100% 的 AlGaIn 全组分材料体系中都实现了欧姆接触, 随着 Al 组分的提高, 金属体系所需的退火温度单调增加. 对于 Al 组分 70% 的 AlGaIn 材料, 可以获得 $10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ 的比接触电阻率, 随着 Al 组分进一步增大到 95%–100%, 比接触电阻率也增大到 $0.1\text{--}1 \Omega \text{ cm}^2$.

AlGaIn UV LED 芯片的一个重要研究点是其光提取技术, 造成其 EQE 较低的重要因素之一就是其较低的光提取效率, 这主要是由 UV LED 外延层的内吸收、内部全反射及偏振特性导致的.

由于 p 型 AlGaIn 的掺杂非常困难, 深紫外发光器件的 p 型层经常使用载流子浓度更高、晶体质量更好的 p-GaN 材料来暂时性替代 p-AlGaIn, 以解决电导率低的问题. 但是由于 p-GaN 对的禁带宽度较窄, 其对深紫外光波段的吸收率相当高, 导致深紫外发光器件的光子会被 p-GaN 大量吸收, 使得深紫外发光器件的光提取效率很低, 这也是深紫外发光器件经常采用倒装结构的重要原因之一. 2012 年, Shatalov 等人^[132]报道了 EQE 超过 10% 的 278 nm UV LED, 取得这一结果的关键正在于其 UV LED 采用了对 278 nm 紫外光透明的 p 型层来取代普通的 pGaIn 层, 这一改进可以将 p 型层的吸收率从 10^5 cm^{-1} 降低 1000 cm^{-1} 以下, 对应将 p 型层的透光率从 5% 提升到 60%, 从而大幅度提升光提取效率.

受限于 AlN 材料的外延特性, 迄今报道的 DUV LED 大部分都外延于平面蓝宝石衬底上, 由于氮化物材料较高的折射率, 量子阱发出的光在 DUV LED 与空气界面处全反射严重, 大量的光以限制在 LED 内部并被外延材料吸收掉, 造成光提取效率非常低. N Lobo 的模拟表明, 无反射镜和无封装的倒装结构 UV LED 的光提取效率仅有 7%–9% 的水平^[133]. 借鉴 GaN 基蓝光 LED 的光提取经验, 在提高 UV LED 的 p 型层透光率、减少外延层自吸收的基础上, 结合图形衬底、表面粗化及电极反射镜等技术可以进一步提高 UV LED 的 LEE 和 EQE.

Kim 等人^[49]报导了在 PSS 上外延制备 278 nm UV LED 的结果, 由于其采用的是微米级条状图形, 对器件 EQE 提升的贡献更多的是来自 LEO 改善的外延材料质量, 并未探讨对于器件 LEE 的提升.

2013 年, 本研究组报导了在 NPSS 外延制备的 282 nm DUV LED^[134], 在 20 mA 电流下输出功率达

到 3 mW, 相比于普通 FSS 衬底的同样结构 DUV LED, EQE 提升近一倍(如图 6), 其中一部分重要的提升正是来源于 NPSS 改善的 LEE.

Oder 等人^[135]在 340 nm UV LED 的 p 型层制备光子晶体(Photonic Crystal, PC)结构, 大幅度提升光输出功率 95%. Zhou 等人^[136]利用 GaN 作为牺牲层激光剥离蓝宝石衬底并利用光电化学腐蚀进行 N 面 AlGaIn 的粗化, 将 UV LED 光提取效率提高了 2.5 倍以上. Jiang 等人^[137]通过在 280 nm DUV LED 的蓝宝石背面制作微透镜阵列, 在 20 mA 注入电流下光输出功率提高 55%. Pernot 等人^[138]通过在 DUV LED 蓝宝石背面制作蛾眼(moth-eye)结构获得 1.5 倍的光提取效率提升. Inazu 等人^[139]通过电极设计在 288 nm DUV LED 的 p-AlGaIn 和 n-AlGaIn 上制作 Al 反射镜, 将光提取效率提高了 1.55 倍, 20 mA 下工作电压增加了 0.45 V, 并实现了高达 5.4%(10 mA)的外量子效率.

GaN 基可见光 LED 的发光主要是 TE 模极化, 而在 AlGaIn 基 UV LED 中, 随着 Al 组分的增加和波长的减小, TE 模向 TM 模转化^[140,141]. 而对于生长 c 面蓝宝石上的 LED 来说, TE 模和 TM 模极化光分别在垂直和水平方向传播, 因而 TE 模极化光比 TM 模极化光更容易从垂直方向提取, 即 TE 模比 TM 模具有更高的提取效率, Ryu 的模拟表明 DUV LED 的 TM 模的光提取效率不到 TE 模的十分之一^[142]. 所以对于 AlGaIn 基 UV LED, 随着 Al 组分的增加和波长的减小, TM 模极化增加和 TE 模极化减少, 成为其光提取效率低的又一个重要因素. 北京大学的秦志新等人^[143]报道了注入电流对 AlGaIn 基紫外 LED 光偏振

特性的影响, 通过研究 310 nm 和 277 nm AlGaIn 基紫外 LED 在不同电流注入水平下 TE 模式和 TM 模式的 EL 谱发现, 随注入电流增加, 能带填充效应愈加显著, 会导致 TM 模式的自发辐射速率大于 TE 模式, 从而引起偏振度的下降. 对于 310 nm LED, 随注入电流增加, TM 模式发光强度逐渐接近 TE 模式发光强度; 对于 277 nm LED, TM 模式发光强度甚至超过了 TE 模式发光强度, 这意味着侧面出光所占比例增强, 因而侧面光提取技术可能对 UV LED 有更为重要的作用. Han-Youl Ryu 通过模拟表明纳米柱结构能够非常有效的提高 DUV LED 的光提取效率, 尤其是增加 TM 的光提取^[144].

2014 年, 本课题组报道了 353 nm 纳米柱 UV LED 的研究结果, 时域有限差分(Finite Difference Time Domain, FDTD)模拟结果显示, 纳米柱结构相比于普通平面结构, 可以实现 33.7%的 LEE 提升, 为进一步提高 UV LED 的 LEE 提供了一种可能的解决方案.

6 同质衬底 UV LED 研究

GaN 作为三族氮化物材料同质衬底, 有助于实现高质量的 AlGaIn 外延材料, 也曾用于 UV LED 的外延制备. Nishida 等人^[145]在氢化物气相外延(Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE)500 μm 厚的自支撑 GaN 衬底上外延制备了发光波长 352 nm 的 UV LED, 所采用的 GaN 衬底的晶体质量很高, 位错密度低于 10^6 cm^{-2} , 估算器件的内量子效率(Internal Quantum Efficiency, IQE)高达 80%, 但是其外量子效率仅有 1%, 光提取效率如此之低的一个重要原因就在于 GaN 衬底对 352 nm 紫外光的显著吸收. Akita, Hirayam 等人^[146,147]报道了基于 GaN 衬底的 351–352 nm UV LED, Yasan 等人报道了基于 GaN 衬底的 340 nm UVLED^[148], 展示了 GaN 衬底在 UV LED 电学特性和热管理特性方面的优势, 但是同样面临 GaN 衬底吸收光的所导致的光提取效率低下的问题.

AlN 同质衬底不仅具备 GaN 衬底在材料质量、热管理等各方面的优势, 而且可以实现对于波长 220 nm 以上紫外光的透明, 被人们普遍认为是最适于 DUV LED 的衬底. AlN 单晶衬底很难采用传统的熔体直拉法或是温度梯度凝固法制备, 当前主要采用物理气相输运法(Physical Vapor Transport, PVT)和

图 6 (网络版彩图)NPSS 显著提升 DUV LED EQE

Figure 6 (Color online) Significant enhancement of DUV LED EQE by NPSS.

HVPE 技术制备^[149–153]. Bondokov 等人^[150]在 PVT 的 AlN 衬底上, 将 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 的位错密度降低到 $7.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下, 这是在蓝宝石衬底上异质外延无法企及的高质量, 展示了 AlN 同质衬底在制备高质量 AlGaIn 外延材料的关键作用. 2012 年报导了基于 PVT AlN 衬底的 260 nm UVC LED 的 IQE 高达 70%, 200 mA 下 LOP 达到 53 mW, WPE 为 3.6%^[154]; 2013 年报道的 271 nm UVC LED, 20 mA 下 5.3 mW, 300 mA 下达到 66.8 mW, WPE 为 2.5%^[155].

由于 PVT 生长的 AlN 单晶衬底光学透明度不理想, Kumagai 等人在 PVT 法制备的 540 μm 厚(0001) AlN 衬底上用 HVPE 方法生长 200 μm AlN 后将 PVT AlN 衬底用机械磨抛方法去除^[156], 这样获得的 AlN (0002)和(10–11) XRD 摇摆曲线半峰宽 FWHM 分别仅有 31 和 32 arcsec, 质量很高, 更重要的是其对 220–300 nm 波长的紫外光透过率超过 63%, 从而为高质量透明 AlN 衬底提供了一种有前景的解决方案. Kinoshita 等人^[157–159]在该衬底上外延的 $\text{n-Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 的(0002)和(10–12) XRD 摇摆曲线半峰宽 FWHM 分别仅有 90 和 60 arcsec, MQWs 的位错密度降低到 10^6 cm^{-2} 以下, 进而外延制备的 268 nm UVC LED, 在 250 mA 下 LOP 和 EQE 分别达到 28 mW 和 2.4%; 2013 年报道的 261 nm UVC LED, 在 150 mA 下 LOP 和 EQE 分别达到 10.8 mW 和 1.6%, 预计寿命超过 5000 h^[158].

AlN 同质衬底在 UVC LED 中展示了其出色的优越性. 目前 AlN 衬底最大的问题在于制备技术尚不成熟, 高质量衬底不易获得, 价格极其昂贵(蓝宝石衬底的上千倍), 尚难以广泛应用.

7 深紫外 LED 的可靠性与热管理研究

近年来, 关于 DUV LED 的可靠性的研究已有报道. Sawyer 等人^[160]在对 280 nm LED 老化时发现, LED 的光输出功率与老化时间的平方根成线性关系; 较大电压(>开启电压)下的电流逐渐增大, 而 EL 谱的峰值波长基本不变, 进而推测这是高 Al 组分层中的 Al 原子向附近的低 Al 组分层扩散引起势垒下降、量子阱内电子浓度降低所致. Shatalov 等人^[161]的可靠性测试也得到相似的推测. Meneghini 等人^[162]对 280 nm/295 nm LED 进行老化分析, 发现小测试电流下的光输出功率衰减地更快, 同时 C-V 测试显示有源区

内的电荷(Apparent Charge Distribution, ACD)增加, 认为老化过程中有源区内产生了陷阱态, 增加了非辐射复合的速率. Moe 等人^[163]对单颗封装的 285 nm LED 进行恒流老化, C-V 测试显示随老化进行, 耗尽层边界扩展进入 p 型层, 说明靠近量子阱的 p 型电子势垒内载流子被补偿. 这可能是因为大电流下, 电子过冲引起 pn 结的 p 侧内氮空位增加, 形成了点缺陷. Pinos 等人^[164]分别对 SETi 公司的 285 nm/310 nm LED 进行大电流(100 mA)老化测试, 发现随着光输出功率的下降, 隧穿电流增加, 氮空位浓度增加, p 型电导被部分补偿, 推断在 V_{N}^{3+} 的辅助下, 原本 closed-core 的螺位错激活, 形成隧穿导电通道; 而量子阱及 p-cladding 内的载流子寿命并未明显改变, 说明老化过程中非辐射复合对器件性能的影响非常小.

深紫外 LED 器件的失效主要分为突然失效和缓慢失效两种模式. 突然失效一般与外延材料中的宏观缺陷以及电流拥堵相关^[52,165,166]. p-AlGaIn 层和 p-GaN 层中的 V 坑缺陷会形成漏电通道. 老化时这些 V 坑缺陷附近电流密度很高, 引起局域的过热效应. P 型接触金属沿着该缺陷进入有源区, 造成 p-n 结短路, LED 的光输出功率大幅下降. 通过优化外延层的生长条件, 改善表面形貌的平整度和均匀性, 能显著降低器件发生突然失效的概率. 引起缓慢失效的原因则比较多, 也更复杂. 即使是同种类型同一波长的 LED, 失效机理也会很不相同, 可能发生在有源区内, 也可能发生在有源区外.

DUV LED 的电光转换效率较低, 注入器件的大量电能转变成焦耳热, 同时蓝宝石衬底的热导率也比较低, 因此器件的自热(self-heating)问题很严峻, 这也是影响 DUV LED 器件老化和失效的一个关键因素. Shatalov 等人^[167]研究了 280 nm UV LED 的热管理特性, 将 100 μm^2 的芯片倒装焊于 AlN 基板上, 然后放置于 TO-66 热沉上, 将器件有效热阻降低至 $41.5^\circ\text{C W}^{-1}$, 数值模拟的结果显示, 82%的热量都通过倒装焊金属焊接、AlN 基板及 TO-66 的通道散出, 只有 18%的热量通过蓝宝石衬底一侧散出. 特别是随着 UV LED 器件波长变短、注入电流密度的增大, 散热问题将更加突出. 用短脉冲大电流驱动 LED, 既能大幅度提高 LED 的光输出功率, 又能避免芯片过热. Bilenko 等人^[168]研究发现, 对 AlGaIn 基 265 nm 的 LED, 驱动电流为 30 mA 时, 连续波功率仅为 237 μW ; 而使用 1.2 A 脉冲电流驱动时, 脉冲功率超过 10 mW. 另一种大

功率 DUV LED 的热管理解决方案是采用阵列封装^[169], 发光面积更大, 采用高导热的陶瓷或金属基板, 每颗芯片可以在小电流密度下连续工作.

总体来看, 深紫外 LED 的寿命远低于蓝绿光 LED, 最新报道的 280 nm LED 的 50% 光衰时间估计在 3000 h (350 mA, 结温 30°C)^[170], 在提升 DUV LED 的寿命和可靠性方面还有待更多研究工作.

8 新型结构 UV LED 研究

基于蓝宝石衬底的 UVLED 需要刻蚀台面, 牺牲了有源区的面积; p, n 电极在同一侧, 电流须横向流过 n-AlGaIn 层, 导致通过量子阱区的大部分电流都集中在靠近 n 电极处, 出现电流拥堵效应, 注入效率低下, 且产生大量焦耳热. 特别地, 在 DUV LED 中, n-AlGaIn 层的 Al 组分往往超过 50%, 其电阻率是蓝光 LED 中所用 n-GaN 的 5 到 10 倍, 这进一步加剧了电流拥堵效应. 此外, 蓝宝石衬底的导热性差, 限制了 LED 芯片的散热, 降低了器件的可靠性. 垂直结构 (Vertical Structure, VS) UV LED 则可以有效地解决上述问题. VS UVLED 不需要为 n 电极刻蚀台面, 可以更加充分地利用有源区; 两个电极分别在 LED 的两侧, 电流几乎全部均匀通过有源区, 消除了拥堵效应, 提高了注入效率, 减少器件发热; 键合/转移在导电性好、热导率高的 Si, Cu 等衬底上, 散热更有效, 有助于实现大功率输出. 2006 年, Zhou 等人^[136]报道了 325 nm 和 280 nm 的 VS UV LED, 输出功率分别达到 8 mW 和 0.74 mW. 同年, Koji 等人^[171]也报导了其 322 nm VS UVLED 的结果. 他们使用 GaN 模板或 GaN 插入层做光吸收层, 从而可以采用常规的 GaN 基蓝光 LED 键合和剥离工艺. 2009 年, Misaichi 等人^[172]报道了其采用短周期 AlN/AlGaIn 超晶格牺牲层来实现剥离的技术, 解决剥离中的碎裂问题. 2009 年, Vinod 等人^[173]首次采用 AlN 缓冲

层激光剥离实现 280 nm VS UV LED 输出功率达到 5.5 mW. 垂直结构对改善 UV LED 的热管理和大功率输出特性, 展现出显著的效果, 代表着 UV LED 研究发展的一条技术途径.

前文提到, 普通极性面衬底上外延的 AlGaIn QW 中存在显著的极化电场, 降低 UV LED 的 IQE, 为消除或缓解极这一问题, 在外延制备半极性面 UV LED 的研究已见诸报道. 2010 年, Balakrishnan 等人^[174]报道了第一个半极性 DUV LED, 在 m 面蓝宝石衬底上 MOCVD 外延 (11 $\bar{2}$ 2) AlN 模板, 进而外延制备 UV LED, 实现发光波长 307 nm, 在 20 mA 电流下光输出功率 20 μ W. 值得注意的一点是, 该半极性面 MQW 在变功率 PL 测试中, 峰值波长移动明显小于普通极性面蓝宝石衬底上的结果, 证实半极性面衬底上有效降低了 QW 中的极化电场. 半极性或非极性面 UV LED 研究的难点主要在于异质外延高质量 AlN 和 AlGaIn 材料质量太低, 如能获得高质量的半极性/非极性 AlN 衬底, 未来有可能展示出高性能的半极性/非极性 UV LED 器件.

9 总结及展望

在过去的十年多中, 随着 AlN, AlGaIn 材料外延技术的进步, 材料质量和掺杂水平不断提升, 新型高效量子结构及光提取技术得以应用, 氮化物基 DUV LED 的研究取得了跨越式的进展, 器件外量子效率取得了量级式的提升, 目前已突破 10%, 已经初步达到了可实用化的程度. 基于 DUV LED 的杀菌消毒、生物分析等应用产品也已见诸市场. 未来随着材料外延水平的进一步提升, 芯片器件制备新技术的应用, DUV LED 的 EQE 有望进一步提升到 25%, 器件寿命超过 1 万小时, 届时 DUV LED 将会获得更广泛的应用.

参考文献

- 1 Khan A, Balakrishnan K, Katona T. Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides. *Nat Photonics*, 2008, 2: 77–84
- 2 Chichibu S F, Uedono A, Onuma T, et al. Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al, In, Ga) N alloy semiconductors. *Nat Mater*, 2006, 5: 810–816
- 3 Morita D, Yamamoto M, Akaishi K, et al. Watt-class high-output-power 365 nm ultraviolet light-emitting diodes. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43: 5945
- 4 Han J, Crawford M H, Shul R J, et al. AlGaIn/GaN quantum well ultraviolet light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 1688–1690

- 5 Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. *Nature*, 2006, 441: 325–328
- 6 Hirayama H, Maeda N, Fujikawa S, et al. Recent progress and future prospects of AlGaIn-based high-efficiency deep-ultraviolet light-emitting diodes. *Jpn J Appl Phys*, 2014, 53: 100209
- 7 Nishida T, Kobayashi N. 346 nm emission from AlGaIn multi-quantum-well light emitting diode. *Phys Status Solidi A*, 1999, 176: 45–48
- 8 Kinoshita A, Hirayama H, Aino M, et al. Room-temperature operation at 333 nm of $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}/\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ quantum-well light-emitting diodes with Mg-doped superlattice layers. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 175–177
- 9 Nishida T, Saito H, Kobayashi N. Submilliwatt operation of AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diode using short-period alloy superlattice. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 399–400
- 10 Nishida T, Saito H, Kobayashi N. Milliwatt operation of AlGaIn-based single-quantum-well light emitting diode in the ultraviolet region. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3927–3928
- 11 Edmond J, Abare A, Bergman M, et al. High efficiency GaN-based LEDs and lasers on SiC. *J Cryst Growth*, 2004, 272: 242–250
- 12 Adivarahan V, Chitnis A, Zhang J, et al. Ultraviolet light-emitting diodes at 340 nm using quaternary AlInGaIn multiple quantum wells. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 4240–4242
- 13 Mino T, Hirayama H, Takano T, et al. Characteristics of epitaxial lateral overgrowth AlN templates on (111)Si substrates for AlGaIn deep-UV LEDs fabricated on different direction stripe patterns. *Phys Status Solidi C*, 2012, 9: 802–805
- 14 Mino T, Hirayama H, Takano T, et al. Realization of 256–278 nm AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes on Si substrates using epitaxial lateral overgrowth AlN templates. *Appl Phys Express*, 2011, 4: 092104
- 15 Zhang Y J, Gautier S, Cho C Y, et al. Near milliwatt power AlGaIn-based ultraviolet light emitting diodes based on lateral epitaxial overgrowth of AlN on Si (111). *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 011106
- 16 Kneissl M, Kolbe T, Chua C, et al. Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology. *Semicond Sci Technol*, 2011, 26: 014036
- 17 Ban K, Yamamoto J, Takeda K, et al. Internal quantum efficiency of whole-composition-range AlGaIn multiquantum wells. *Appl Phys Express*, 2011, 4: 052101
- 18 Kamiyama S, Iwaya M, Hayashi N, et al. Low-temperature-deposited AlGaIn interlayer for improvement of AlGaIn/GaN heterostructure. *J Cryst Growth*, 2001, 223: 83–91
- 19 Amano H, Sawaki N, Akasaki I, et al. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Appl Phys Lett*, 1986, 48: 353–355
- 20 Yan J C, Wang J X, Liu N X, et al. Characterization of AlGaIn on GaN template grown by MOCVD. *Proc SPIE*, 2008, doi: 10.1117/12.755635
- 21 Otsuka N, Tsujimura A, Hasegawa Y, et al. Room temperature 339 nm emission from $\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}/\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$ double heterostructure light-emitting diode on sapphire substrate. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39: L445
- 22 Khan M A, Kuznia J N, Skogman R A, et al. Low-pressure metalorganic chemical vapor-deposition of AlN over sapphire substrates. *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 2539–2541
- 23 Khan M A, Skogman R A, Vanhove J M, et al. Atomic layer epitaxy of GaN over sapphire using switched metalorganic chemical vapor-deposition. *Appl Phys Lett*, 1992, 60: 1366–1368
- 24 Khan M A, Kuznia J N, Olson D T, et al. GaN/AlN digital alloy short-period superlattices by switched atomic layer metalorganic chemical-vapor-deposition. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 3470–3472
- 25 Khan M A, Adivarahan V, Zhang J P, et al. Stripe geometry ultraviolet light emitting diodes at 305 nanometers using quaternary AlInGaIn multiple quantum wells. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40: L1308–L1310
- 26 Zhang J P, Kuokstis E, Fareed Q, et al. Pulsed atomic layer epitaxy of quaternary AlInGaIn layers for ultraviolet light emitters. *Phys Status Solidi A*, 2001, 188: 95–99
- 27 Zhang J P, Khan M A, Sun W H, et al. Pulsed atomic-layer epitaxy of ultrahigh-quality $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ structures for deep ultraviolet emissions below 230 nm. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 4392–4394
- 28 Wang H M, Zhang J P, Chen C Q, et al. AlN/AlGaIn superlattices as dislocation filter for low-threading-dislocation thick AlGaIn layers on sapphire. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 604–606
- 29 Zhang J P, Wang H M, Gaevski M E, et al. Crack-free thick AlGaIn grown on sapphire using AlN/AlGaIn superlattices for strain management. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 3542–3544
- 30 Adivarahan V, Sun W H, Chitnis A, et al. 250 nm AlGaIn light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 2175–2177

- 31 Adivarahan V, Wu S, Zhang J P, et al. High-efficiency 269 nm emission deep ultraviolet light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 4762–4764
- 32 Adivarahan V, Zhang J, Chitnis A, et al. Sub-milliwatt power III-N light emitting diodes at 285 nm. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: L435–L436
- 33 Chitnis A, Zhang J P, Adivarahan V, et al. 324 nm light emitting diodes with milliwatt powers. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: L450–L451
- 34 Zhang J P, Chitnis A, Adivarahan V, et al. Milliwatt power deep ultraviolet light-emitting diodes over sapphire with emission at 278 nm. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 4910–4912
- 35 Sun W H, Zhang J P, Adivarahan V, et al. AlGaIn-based 280 nm light-emitting diodes with continuous wave powers in excess of 1.5 mW. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 531–533
- 36 Ambacher O. Growth and applications of group III-nitrides. *J Phys D-Appl Phys*, 1998, 31: 2653
- 37 Zhang J, Hu X, Lunev A, et al. AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44: 7250–7253
- 38 Imura M, Nakano K, Fujimoto N, et al. High-temperature metal-organic vapor phase epitaxial growth of AlN on sapphire by multi transition growth mode method varying V/III ratio. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45: 8639–8643
- 39 Imura M, Fujimoto N, Okada N, et al. Annihilation mechanism of threading dislocations in AlN grown by growth form modification method using V/III ratio. *J Cryst Growth*, 2007, 300: 136–140
- 40 Hirayama H, Yatabe T, Noguchi N, et al. 226–273 nm AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on multilayer AlN buffers on sapphire. *Phys Status Solidi C*, 2008, 5: 2969–2971
- 41 Hirayama H, Yatabe T, Noguchi N, et al. 231–261 nm AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN multilayer buffers grown by ammonia pulse-flow method on sapphire. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 071901
- 42 Hirayama H, Fujikawa S, Noguchi N, et al. 222–282 nm AlGaIn and InAlGaIn-based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire. *Phys Status Solidi A*, 2009, 206: 1176–1182
- 43 Banal R G, Funato M, Kawakami Y. Initial nucleation of AlN grown directly on sapphire substrates by metal-organic vapor phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 241905
- 44 Banal R G, Funato M, Kawakami Y. Characteristics of high Al-content AlGaIn/AlN quantum wells fabricated by modified migration enhanced epitaxy. *Phys Status Solidi C*, 2010, 7: 2111–2114
- 45 Chen Z, Fareed R S Q, Gaevski M, et al. Pulsed lateral epitaxial overgrowth of aluminum nitride on sapphire substrates. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 081905
- 46 Adivarahan V, Fareed Q, Islam M, et al. Robust 290 nm emission light emitting diodes over pulsed laterally overgrown AlN. *Jpn J Appl Phys*, 2007, 46: L877–L879
- 47 Imura M, Nakano K, Kitano T, et al. Microstructure of epitaxial lateral overgrown AlN on trench-patterned AlN template by high-temperature metal-organic vapor phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 221901
- 48 Imura M, Nakano K, Narita G, et al. Epitaxial lateral overgrowth of AlN on trench-patterned AlN layers. *J Cryst Growth*, 2007, 298: 257–260
- 49 Kim M, Fujita T, Fukahori S, et al. AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes fabricated on patterned sapphire substrates. *Appl Phys Express*, 2011, 4: 092102
- 50 Iida K, Watanabe H, Takeda K, et al. High-efficiency AlGaIn based UV emitters grown on high-crystalline-quality AlGaIn using grooved AlN layer on sapphire substrate. *Phys Status Solidi A*, 2007, 204: 2000–2004
- 51 Tsuzuki H, Mori F, Takeda K, et al. Novel UV devices on high-quality AlGaIn using grooved underlying layer. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 2860–2863
- 52 Jain R, Sun W, Yang J, et al. Migration enhanced lateral epitaxial overgrowth of AlN and AlGaIn for high reliability deep ultraviolet light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 051113
- 53 Shur M S, Gaska R. Deep-ultraviolet light-emitting diodes. *IEEE Trans Electr Dev*, 2010, 57: 12–25
- 54 Hirayama H, Norimatsu J, Noguchi N, et al. Milliwatt power 270 nm-band AlGaIn deep-UV LEDs fabricated on ELO-AlN templates. *Phys Status Solidi C*, 2009, 6: S474–S477
- 55 Yan J, Wang J, Liu N, et al. High quality AlGaIn grown on a high temperature AlN template by MOCVD. *J Semicond*, 2009, 10: 103001
- 56 Dong P, Yan J, Zhang Y, et al. AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes grown on nano-patterned sapphire substrates with significant improvement in internal quantum efficiency. *J Cryst Growth*, 2014, 395: 9–13
- 57 Zhang J P, Wang H M, Sun W H, et al. High-quality AlGaIn layers over pulsed atomic-layer epitaxially grown AlN templates for deep ultraviolet light-emitting diodes. *J Electron Mater*, 2003, 32: 364–370
- 58 Cantu P, Keller S, Mishra U, et al. Metalorganic chemical vapor deposition of highly conductive $\text{Al}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{N}$ films. *Appl Phys Lett*, 2003,

- 82: 3683–3685
- 59 Nakarmi M, Kim K, Zhu K, et al. Transport properties of highly conductive n-type Al-rich $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \geq 0.7$). *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 3769–3771
- 60 Zhu K, Nakarmi M, Kim K, et al. Silicon doping dependence of highly conductive n-type $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 4669–4671
- 61 Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. Electrical conduction properties of n-type Si-doped AlN with high electron mobility ($\gg 100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$). *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 4672–4674
- 62 Hwang J, Schaff W J, Eastman L F, et al. Si doping of high-Al-mole fraction $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys with rf plasma-induced molecular-beam-epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 5192–5194
- 63 Li Y, Chen S, Kong M, et al. Defect reduction in Si-doped $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ films by SiN_x interlayer method. *J Appl Phys*, 2014, 115: 043503
- 64 Kim K H, Li J, Jin S X, et al. III-nitride ultraviolet light-emitting diodes with delta doping. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 566–568
- 65 Collazo R, Mita S, Xie J, et al. Progress on n-type doping of AlGaIn alloys on AlN single crystal substrates for UV optoelectronic applications. *Phys Status Solidi C*, 2011, 8: 2031–2033
- 66 Katsuragawa M, Sota S, Komori M, et al. Thermal ionization energy of Si and Mg in AlGaIn. *J Cryst Growth*, 1998, 189: 528–531
- 67 Jeon S-R, Ren Z, Cui G, et al. Investigation of Mg doping in high-Al content p-type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.3 \ll x \ll 0.5$). *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 082107
- 68 Nakarmi M L, Kim K H, Li J, et al. Enhanced p-type conduction in GaN and AlGaIn by Mg- δ -doping. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 3041–3403
- 69 Kozodoy P, Smorchkova Y P, Hansen M, et al. Polarization-enhanced Mg doping of AlGaIn/GaN superlattices. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 2444–2446
- 70 Kozodoy P, Hansen M, DenBaars S P, et al. Enhanced Mg doping efficiency in $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ superlattices. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3681–3683
- 71 Waldron E L, Graff J W, Schubert E F. Improved mobilities and resistivities in modulation-doped p-type AlGaIn/GaN superlattices. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 2737–2739
- 72 Wang L, Li R, Li D, et al. Strain modulation-enhanced Mg acceptor activation efficiency of $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}/\text{GaN}$ superlattices with AlN interlayer. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 061110
- 73 Simon J, Cao Y, Jena D. Short-period AlN/GaN p-type superlattices: hole transport use in p-n junctions. *Phys Status Solidi C*, 2010, 7: 2386–2389
- 74 Cheng B, Choi S, Northrup J E, et al. Enhanced vertical and lateral hole transport in high aluminum-containing AlGaIn for deep ultraviolet light emitters. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 231106
- 75 Li J, Yang W, Li S, et al. Enhancement of p-type conductivity by modifying the internal electric field in Mg- and Si- δ -codoped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ superlattices. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 151113
- 76 Simon J, Protasenko V, Lian C, et al. Polarization-induced hole doping in wide-band-gap uniaxial semiconductor heterostructures. *Science*, 2010, 327: 60–64
- 77 Zhang L, Ding K, Yan J C, et al. Three-dimensional hole gas induced by polarization in (0001)-oriented metal-face III-nitride structure. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 062103
- 78 Zhang L, Ding K, Liu N X, et al. Theoretical study of polarization-doped GaN-based light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 101110
- 79 Aoyagi Y, Takeuchi M, Iwai S, et al. High hole carrier concentration realized by alternative co-doping technique in metal organic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 112110
- 80 Kinoshita T, Obata T, Yanagi H, et al. High p-type conduction in high-Al content Mg-doped AlGaIn. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 012105
- 81 Nakarmi M, Kim K, Khizar M, et al. Electrical and optical properties of Mg-doped $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ alloys. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 092108
- 82 Kawanishi H, Tomizawa T. Carbon-doped p-type (0001) plane AlGaIn (Al= 6–55%) with high hole density. *Phys Status Solidi B*, 2012, 249: 459–463
- 83 Li S, Zhang T, Wu J, et al. Polarization induced hole doping in graded $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.7\sim 1$) layer grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 062108
- 84 Marcinkevicius S, Pinos A, Liu K, et al. Intrinsic electric fields in AlGaIn quantum wells. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 081914
- 85 Murotani H, Saito T, Kato N, et al. Localization-induced inhomogeneous screening of internal electric fields in AlGaIn-based quantum wells. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 231910
- 86 Shatalov M, Yang J, Sun W, et al. Efficiency of light emission in high aluminum content AlGaIn quantum wells. *J Appl Phys*, 2009, 105: 073103

- 87 Banal R G, Funato M, Kawakami Y. Extremely high internal quantum efficiencies from AlGaIn/AlN quantum wells emitting in the deep ultraviolet spectral region. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 011902
- 88 Bhattacharyya A, Moustakas T, Zhou L, et al. Deep ultraviolet emitting AlGaIn quantum wells with high internal quantum efficiency. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 181907
- 89 Hirayama H, Kinoshita A, Yamabi T, et al. Marked enhancement of 320–360 nm ultraviolet emission in quaternary $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ with In-segregation effect. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 207–209
- 90 Hirayama H, Enomoto Y, Kinoshita A, et al. Room-temperature intense 320 nm band ultraviolet emission from quaternary InAlGaIn-based multiple-quantum wells. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 1589–1591
- 91 Sun W, Shatalov M, Deng J, et al. Efficiency droop in 245–247 nm AlGaIn light-emitting diodes with continuous wave 2 mW output power. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 061102
- 92 Tamulaitis G, Mickevičius J, Kazlauskas K, et al. Efficiency droop in high-Al-content AlGaIn/AlGaIn quantum wells. *Phys Status Solidi C*, 2011, 8: 2130–2132
- 93 Hirayama H, Fujikawa S. Quaternary InAlGaIn quantum-dot ultraviolet light-emitting diode emitting at 335 nm fabricated by anti-surfactant method. *Phys Status Solidi C*, 2008, 5: 2312–2315
- 94 Verma J, Islam S M, Protasenko V, et al. Tunnel-injection quantum dot deep-ultraviolet light-emitting diodes with polarization-induced doping in III-nitride heterostructures. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 021105
- 95 Okamoto K, Niki I, Shvarts A, et al. Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaIn quantum wells. *Nat Mater*, 2004, 3: 601–605
- 96 Okamoto K, Niki I, Scherer A, et al. Surface plasmon enhanced spontaneous emission rate of InGaIn/GaIn quantum wells probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 071102
- 97 Yeh D M, Huang C F, Chen C Y, et al. Surface plasmon coupling effect in an InGaIn/GaIn single-quantum-well light-emitting diode. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 171103
- 98 Cho C Y, Kwon M K, Lee S J, et al. Surface plasmon-enhanced light-emitting diodes using silver nanoparticles embedded in p-GaIn. *Nanotechnology*, 2010, 21: 205201
- 99 Oh T S, Jeong H, Lee Y S, et al. Coupling of InGaIn/GaIn multiquantum-wells photoluminescence to surface plasmons in platinum nanocluster. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 111112
- 100 Cho C Y, Zhang Y, Cicek E, et al. Surface plasmon enhanced light emission from AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diodes grown on Si (111). *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 211110
- 101 Lin J, Mohammadizadeh A, Neogi A, et al. Surface plasmon enhanced UV emission in AlGaIn/GaIn quantum well. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 221104
- 102 Gao N, Huang K, Li J, et al. Surface-plasmon-enhanced deep-UV light emitting diodes based on AlGaIn multi-quantum wells. *Sci Rep*, 2012, 2: 5225–5235
- 103 Hanlon A, Pattison P M, Kaeding J F, et al. 292 nm AlGaIn single-quantum well light emitting diodes grown on transparent AlN base. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: L628
- 104 Park J S, Fothergill D W, Wellenius P, et al. Origins of parasitic emissions from 353 nm AlGaIn-based ultraviolet light emitting diodes over SiC substrates. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45: 4083–4086
- 105 Park J S, Fothergill D W, Zhang X, et al. Effect of carrier blocking layers on the emission characteristics of AlGaIn-based ultraviolet light emitting diodes. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44: 7254–7259
- 106 Zhang J, Wu S, Rai S, et al. AlGaIn multiple-quantum-well-based, deep ultraviolet light-emitting diodes with significantly reduced long-wave emission. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 3456–3458
- 107 Fujioka A, Misaki T, Murayama T, et al. Improvement in output power of 280-nm deep ultraviolet light-emitting diode by using AlGaIn multi quantum wells. *Appl Phys Express*, 2010, 3: 041001
- 108 Sumiya S, Zhu Y, Zhang J, et al. AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes grown on epitaxial AlN/sapphire templates. *Jpn J Appl Phys*, 2008, 47: 43
- 109 Hirayama H, Tsukada Y, Maeda T, et al. Marked enhancement in the efficiency of deep-ultraviolet AlGaIn light-emitting diodes by using a multiquantum-barrier electron blocking layer. *Appl Phys Express*, 2010, 3: 031002
- 110 Yan J, Wang J, Cong P, et al. Improved performance of UV-LED by p-AlGaIn with graded composition. *Phys Status Solidi C*, 2011, 8: 461–463
- 111 Mehnke F, Kuhn C, Guttman M, et al. Efficient charge carrier injection into sub-250 nm AlGaIn multiple quantum well light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 051113
- 112 Fan Z, Mohammad S N, Kim W, et al. Very low resistance multilayer Ohmic contact to n-GaIn. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 1672–1674

- 113 Mohammad S N, Fan Z, Botchkarev A, et al. Near-ideal platinum-GaN Schottky diodes. *Electron Lett*, 1996, 32: 598–599
- 114 Ruvimov S, Liliental-Weber Z, Washburn J, et al. Microstructure of Ti/Al and Ti/Al/Ni/Au Ohmic contacts for n-GaN. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 1556–1558
- 115 Suzue K, Mohammad S N, Fan Z, et al. Electrical conduction in platinum-gallium nitride Schottky diodes. *J Appl Phys*, 1996, 80: 4467–4478
- 116 Lee C T, Kao H-W. Long-term thermal stability of Ti/Al/Pt/Au Ohmic contacts to n-type GaN. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 2364–2366
- 117 Chor E, Zhang D, Gong H, et al. Electrical characterization and metallurgical analysis of Pd-containing multilayer contacts on GaN. *J Appl Phys*, 2001, 90: 1242–1249
- 118 Papanicolaou N, Rao M, Mittereder J, et al. Reliable Ti/Al and Ti/Al/Ni/Au ohmic contacts to n-type GaN formed by vacuum annealing. *J Vac Sci Technol B*, 2001, 19: 261–267
- 119 Wang D F, Shiwei F, Lu C, et al. Low-resistance Ti/Al/Ti/Au multilayer ohmic contact to n-GaN. *J Appl Phys*, 2001, 89: 6214–6217
- 120 Zhao M Z, Jiang R L, Chen P, et al. Ti/Al/Pt/Au and Al ohmic contacts on Si-substrated GaN. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 218–220
- 121 Kumar V, Zhou L, Selvanathan D, et al. Thermally-stable low-resistance Ti/Al/Mo/Au multilayer ohmic contacts on n-GaN. *J Appl Phys*, 2002, 92: 1712–1714
- 122 Lu C, Chen H, Lv X, et al. Temperature and doping-dependent resistivity of Ti/Au/Pd/Au multilayer ohmic contact to n-GaN. *J Appl Phys*, 2002, 91: 9218–9224
- 123 Motayed A, Davydov A V, Bendersky L A, et al. High-transparency Ni/Au bilayer contacts to n-type GaN. *J Appl Phys*, 2002, 92: 5218–5227
- 124 Schweitz K, Wang P, Mohney S, et al. V/Al/Pt/Au ohmic contact to n-AlGaIn/GaN heterostructures. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 1954–1956
- 125 Motayed A, Bathe R, Wood M C, et al. Electrical, thermal, and microstructural characteristics of Ti/Al/Ti/Au multilayer Ohmic contacts to n-type GaN. *J Appl Phys*, 2003, 93: 1087–1094
- 126 Zakharov D, Liliental-Weber Z, Motayed A, et al. TEM studies and contact resistance of Au/Ni/Ti/Ta/n-GaN ohmic contacts. In: *MRS Proceedings*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003
- 127 Mohammad S N. Contact mechanisms and design principles for nonalloyed ohmic contacts to n-GaN. *J Appl Phys*, 2004, 95: 4856–4865
- 128 Motayed A, Jah M, Sharma A, et al. Two-step surface treatment technique: Realization of nonalloyed low-resistance Ti/Al/Ti/Au ohmic contact to n-GaN. *J Vac Sci Technol B*, 2004, 22: 663–667
- 129 Motayed A, Jones K A, Derenge M A, et al. Electrical, microstructural, and thermal stability characteristics of Ta/Ti/Ni/Au contacts to n-GaN. *J Appl Phys*, 2004, 95: 1516–1524
- 130 Srivastava S, Hwang S M, Islam M, et al. Ohmic contact to high-aluminum-content AlGaIn epilayers. *J Electron Mater*, 2009, 38: 2348–2352
- 131 France R, Xu T, Chen P, et al. Vanadium-based Ohmic contacts to n-AlGaIn in the entire alloy composition. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 062115
- 132 Shatalov M, Sun W, Lunev A, et al. AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency above 10%. *Appl Phys Express*, 2012, 5: 082101
- 133 Kneissl M, Kolbe T, Chua C, et al. Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology. *Semicond Sci Tech*, 2011, 26: 014036
- 134 Dong P, Yan J, Wang J, et al. 282-nm AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes with improved performance on nano-patterned sapphire substrates. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 241113
- 135 Oder T, Kim K, Lin J, et al. III-nitride blue and ultraviolet photonic crystal light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 466–468
- 136 Zhou L, Epler J E, Krames M R, et al. Vertical injection thin-film AlGaIn/AlGaIn multiple-quantum-well deep ultraviolet light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 241113
- 137 Khizar M, Fan Z Y, Kim K H, et al. Nitride deep-ultraviolet light-emitting diodes with microlens array. *Appl Phys Lett*, 2005, 2: 173504
- 138 Pernot C, Kim M, Fukahori S, et al. Improved efficiency of 255–280 nm AlGaIn-based light-emitting diodes. *Appl Phys Express*, 2010, 3: 061004
- 139 Inazu T, Fukahori S, Pernot C, et al. Improvement of light extraction efficiency for AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes. *Jpn J Appl Phys*, 2011, 50: 122101
- 140 Kolbe T, Knauer A, Chua C, et al. Optical polarization characteristics of ultraviolet (In)(Al)GaIn multiple quantum well light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 171105
- 141 Nam K B, Li J, Nakarmi M L, et al. Unique optical properties of AlGaIn alloys and related ultraviolet emitters. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 5264–5266
- 142 Ryu H Y, Choi I-G, Choi H-S, et al. Investigation of light extraction efficiency in AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes. *Appl Phys*

- Express, 2013, 6: 062101
- 143 Hou M, Qin Z, He C, et al. Effect of injection current on the optical polarization of AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diodes. *Opt Express*, 2014, 22: 19589
- 144 Ryu H-Y. Large enhancement of light extraction efficiency in AlGaIn-based nanorod ultraviolet light-emitting diode structures. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9: 1–7
- 145 Nishida T, Saito H, Kobayashi N. Efficient and high-power AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diode grown on bulk GaN. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 711–712
- 146 Akita K, Nakamura T, Hirayama H. Advantages of gan substrates in InAlGaIn quaternary ultraviolet-light-emitting diodes. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43: 8030–8031
- 147 Hirayama H, Akita K, Kyono T, et al. High-efficiency 352 nm quaternary InAlGaIn-based ultraviolet light-emitting diodes grown on GaN substrates. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43: L1241
- 148 Yasan A, McClintock R, Mayes K, et al. Comparison of ultraviolet light-emitting diodes with peak emission at 340 nm grown on GaN substrate and sapphire. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 2151–2153
- 149 Slack G. AlN single crystals. *J Cryst Growth*, 1977, 42: 560–563
- 150 Bondokov R T, Mueller S G, Morgan K E, et al. Large-area AlN substrates for electronic applications: An industrial perspective. *J Cryst Growth*, 2008, 310: 4020–4026
- 151 Herro Z, Zhuang D, Schlesser R, et al. Growth of AlN single crystalline boules. *J Cryst Growth*, 2010, 312: 2519–2521
- 152 Sumathi R R, Gille P. Development and progress in bulk c-plane AlN single-crystalline template growth for large-area native seeds. *Jpn J Appl Phys*, 2013, 52: 08JA02
- 153 Hartmann C, Dittmar A, Wollweber J, et al. Bulk AlN growth by physical vapour transport. *Semicond Sci Technol*, 2014, 29: 084002
- 154 Grandusky J R, Chen J, Mendrick M C, et al. Improved efficiency high power 260 nm pseudomorphic ultraviolet light emitting diodes. In: *Lester Eastman Conference on High Performance Devices (LEC)*, 2012. 2012: 1–2
- 155 Grandusky J R, Chen J, Gibb S R, et al. 270 nm pseudomorphic ultraviolet light-emitting diodes with over 60 mW continuous wave output power. *Appl Phys Express*, 2013, 6: 032101
- 156 Kumagai Y, Kubota Y, Nagashima T, et al. Preparation of a freestanding AlN substrate from a thick AlN layer grown by hydride vapor phase epitaxy on a bulk AlN substrate prepared by physical vapor transport. *Appl Phys Express*, 2012, 5: 055504
- 157 Kinoshita T, Hironaka K, Obata T, et al. Deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN substrates prepared by hydride vapor phase epitaxy. *Appl Phys Express*, 2012, 5: 122101
- 158 Kinoshita T, Obata T, Nagashima T, et al. Performance and reliability of deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN substrates prepared by hydride vapor phase epitaxy. *Appl Phys Express*, 2013, 6: 092103
- 159 Kinoshita T, Hironaka K, Obata T, et al. Deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN substrates prepared by hydride vapor phase epitaxy. *Appl Phys Express*, 2012, 5: 122101
- 160 Sawyer S, Rummyantsev S L, Shur M S. Degradation of AlGaIn-based ultraviolet light emitting diodes. *Solid-State Electron*, 2008, 52: 968–972
- 161 Shatalov M, Bilenko Y, Gaska R, et al. Reliability of deep UV LEDs. *OSA/CLEO/IQEC*, 2009
- 162 Meneghini M, Pavesi M, Trivelli N, et al. Reliability of deep-UV light-emitting diodes. *IEEE Trans Device Mater Rel*, 2008, 8: 248–254
- 163 Moe C G, Reed M L, Garrett G A, et al. Current-induced degradation of high performance deep ultraviolet light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 213512
- 164 Pinos A, Marcinkevičius S, Shur M S. High current-induced degradation of AlGaIn ultraviolet light emitting diodes. *J Appl Phys*, 2011, 109: 103108
- 165 Gong Z, Gaevski M, Adivarahan V, et al. Optical power degradation mechanisms in AlGaIn based 280 nm deep ultraviolet light-emitting diodes on sapphire. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 121106
- 166 Pinos A, Marcinkevičius S, Yang J, et al. Aging of AlGaIn quantum well light emitting diode studied by scanning near-field optical spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 181914
- 167 Shatalov M, Chitnis A, Yadav P, et al. Thermal analysis of flip-chip packaged 280 nm nitride-based deep ultraviolet light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 201109
- 168 Bilenko Y, Lunev A, Hu X, et al. 10 milliwatt pulse operation of 265 nm AlGaIn light emitting diodes. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44: L98–L100
- 169 Gaska R, Shur M S, Zhang J. Physics and applications of deep uv LEDs. *IEEE*, 2006, doi: 10.1109/ICSICT.2006.306525

- 170 Fujioka A, Asada K, Yamada H, et al. High-output-power 255/280/310 nm deep ultraviolet light-emitting diodes and their lifetime characteristics. *Semicond Sci Technol*, 2014, 29: 084005
- 171 Kawasaki K, Koike C, Aoyagi Y, et al. Vertical AlGaIn deep ultraviolet light emitting diode emitting at 322 nm fabricated by the laser lift-off technique. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 261114
- 172 Takeuchi M, Maegawa T, Shimizu H, et al. AlN/AlGaIn short-period superlattice sacrificial layers in laser lift-off for vertical-type AlGaIn-based deep ultraviolet light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 061117
- 173 Adivarahan V, Heidari A, Zhang B, et al. Vertical injection thin film deep ultraviolet light emitting diodes with AlGaIn multiple-quantum wells active region. *Appl Phys Express*, 2009, 2: 092102
- 174 Balakrishnan K, Adivarahan V, Fareed Q, et al. First demonstration of semipolar deep ultraviolet light emitting diode on m-plane sapphire with AlGaIn multiple quantum wells. *Jpn J Appl Phys*, 2010, 49: 040206

Recent progress of research on III-nitride deep ultraviolet light-emitting diode

WANG JunXi^{1,2,3}, YAN JianChang^{1,2,3*}, GUO YaNan^{1,2,3}, ZHANG Yun^{1,2,3},
TIAN YingDong^{1,2,3}, ZHU ShaoXin^{1,2,3}, CHEN Xiang^{1,2,3}, SUN LiLi^{1,2,3} & LI JinMin^{1,2,3}

¹ *Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;*

² *Semiconductor Lighting R&D Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;*

³ *State Key Laboratory of Solid State Lighting, Beijing 100083, China*

III-nitride based ultraviolet light-emitting diodes (UV LEDs) have recently attracted more and more attention for their great potential in a wide range of applications, such as water and air purification, disinfection, polymer curing, biochemical detection, non-line-of-sight communications and special lighting. The bandgaps of GaN, AlN and InN are 3.43, 6.04 and 0.65 eV, respectively, which make them the ideal materials for developing efficient UV light-emitting devices. In the past decade, great progress has been achieved on III-nitride based UV LEDs. UV LED devices with emitting wavelength from 400 nm to 210 nm have been developed successively. For deep UV LEDs (DUV LEDs) of emitting wavelength shorter than 360 nm, the highest value of external quantum efficiency has exceeded 10%. To a large extent, these achievements most benefited from the development of the key AlGaIn material epitaxial techniques. For UV LEDs operating at relatively shorter wavelengths, alloy compositions with greater aluminum content are required. However, as the aluminum content increases, it has become more and more challenging to obtain high quality epitaxial material as well as efficient doping (especially for p-type doping), which is resulted from the intrinsic properties of Al(Ga)N material and adds a degree of complexity to the development of efficient UV light-emitting devices. In this paper, we reviewed the key difficulties as well as the important research progress in the research and development of III-nitride DUV LED, involving the epitaxial and doping issues of Al(Ga)N film material, AlGaIn based quantum confining structure and its internal quantum efficiency, the key processing techniques of device fabrication, various methods to enhance light extraction efficiency, the thermal management and reliability of UV LEDs. Performances of state-of-the-art UV LEDs as well as promising future solutions are also discussed in the paper.

AlN, GaN, AlGaIn, ultraviolet light-emitting diode

PACS: 78.55.Cr, 85.30.De, 85.35.Be

doi: 10.1360/SSPMA2015-00026